

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 69/708, 67/31, D21C 5/02 F26B 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/07840 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02601
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. September 1993 (24.09.93)

(30) Prioritätsdaten: P 42 33 219.2 2. Oktober 1992 (02.10.92) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-
KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN
[DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

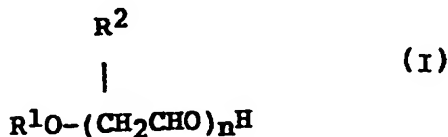
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖSTER, Rita [DE/DE];
Taubenstrasse 7, D-40479 Düsseldorf (DE). DAUTE, Pe-
ter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen
(DE). STOLL, Gerhard [DE/DE]; Danziger Strasse 69,
D-41352 Korschbroich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalen Recherchenbericht.

(54) Title: INTERNALLY STABLE MIXED HYDROXYETHERS

(54) Bezeichnung: INNENSTÄNDIGE HYDROXYMISCHETHER



(57) Abstract

Described is a method of producing internally stable mixed hydroxyethers by subjecting epoxides of unsaturated fatty-acid esters to a ring-opening reaction with fatty-alcohol polyglycol ethers of formula (I), in which R¹ is a straight-chain or branched-chain aliphatic hydrocarbon group with 4 to 22 carbon atoms and R² is hydrogen or a methyl group. The products are suitable for use as auxiliaries in the removal of water from solid materials and have good biodegradability, low foaming power and a low solidification point.

(57) Zusammenfassung

Innenständige Hydroxymischether werden erhalten, indem man Epoxide von ungesättigten Fettsäureestern mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I), in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, einer Ringöffnung unterwirft. Die Produkte eignen sich als Hilfsmittel zur Feststoffentwässerung und zeichnen sich durch gute biologische Abbaubarkeit, Schaumarmut und niedrige Stockpunkte aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Innenständige Hydroxymischether

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft innenständige Hydroxymischether, die man durch Ringöffnung von Epoxiden ungesättigter Fettsäureester mit Fettalkoholpolyglycolethern erhält, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Hilfsmittel bei der Feststoffentwässerung.

Stand der Technik

In zahlreichen Industriezweigen, z.B. im Bergbau oder in Klärwerken, fallen große Mengen an stark wasserhaltigen, feinteiligen Feststoffen an, die vor der Weiterverarbeitung oder Deponierung entwässert werden müssen. So ist z.B. die Entwässerung von Steinkohle bzw. Koks ein zentraler Prozeß innerhalb der Aufbereitung von Brennstoffen auf Kohlebasis. Dabei können die vom Markt geforderten oberen Grenzwerte für den Wassergehalt dieser Materialien oft nur schwer eingehalten werden, da z.B. geförderte Steinkohle aufgrund der weitgehenden Mechanisierung des untertägigen Kohleabbaus sehr feinkörnig anfällt. Zur Zeit bestehen etwa 38 % der Rohförderung aus Feinkohle mit einem Teilchendurchmesser im Bereich

von 0,5 bis 10 mm; weitere 14 % bestehen aus Feinstkohle mit einem darunter liegenden Teilchendurchmesser.

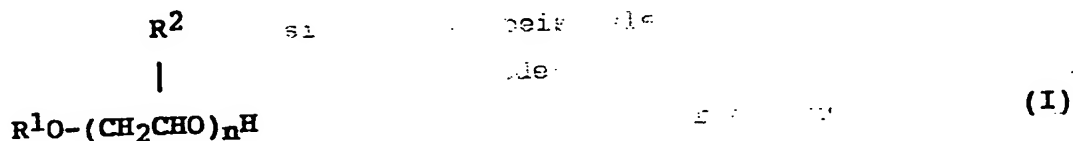
Es ist bekannt, daß als Hilfsmittel zur Entwässerung von wasserhaltigen feinteiligen Feststoffsuspensionen, insbesondere Eisenerzkonzentraten oder Steinkohlen, durch die die Restfeuchte herabgesetzt werden kann, manche Tenside geeignet sind. Als tensidische Entwässerungshilfsmittel der vorstehend genannten Art sind beispielsweise Dialkylsulfosuccinate [US-2 266 954] und nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholpolyglycolether [Erzmetall 30, 292 (1977)] beschrieben worden. Diese Tenside sind jedoch mit dem Nachteil einer erheblichen Schaumbildung behaftet, die insbesondere bei der üblicherweise angewendeten Kreislaufführung des Wassers in den Aufbereitungsbetrieben zu erheblichen Problemen führt.

Aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A1-39 18 274 (Henkel) sind Alkyl-endgruppenverschlossene β -Hydroxyalkylether, sogenannte Hydroxymischether, bekannt, die durch Ringöffnung von α -Olefinepoxiden mit Fettalkoholethoxylaten hergestellt und als schaumarme Hilfsmittel in der Entwässerung von Feststoffsuspensionen eingesetzt werden. Obschon mit diesen Mitteln in der Feststoffentwässerung gute Ergebnisse erzielt werden, weisen sie den Nachteil eines unbefriedigenden Kälteverhaltens auf. Insbesondere bei Außenlagerung kann es schon bei Temperaturen von 10 bis 15°C zur Bildung von Kristallen kommen, wodurch das Pump- und Fließverhalten dieser Produkte und damit ihre bestimmungsgemäße Verwendung erheblich beeinträchtigt wird.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neuartige Hydroxymischether zur Verfügung zu stellen, die bei gleicher anwendungstechnischer Leistung über ein verbessertes Kälteverhalten verfügen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind innenständige Hydroxymischether, die man dadurch erhält, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureestern mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, einer Ringöffnung unterwirft.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen innenständigen Hydroxymischether gegenüber den bekannten endständigen Hydroxymischethern der DE-A-39 18 274 ein deutlich besseres Kälteverhalten, insbesondere niedrigere Stockpunkte, bei vergleichbar guten, z. T. sogar leicht verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung innenständiger Hydroxymischether, bei dem man

Epoxide von ungesättigten Fettsäureestern mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, einer Ringöffnung unterwirft.

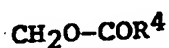
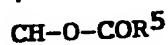
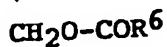
Unter Epoxiden ungesättigter Fettsäureester sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an die Doppelbindungen einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester der Formel (II) zu verstehen,



in der R^3CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind epoxidierte Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester von Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Die eingesetzten Epoxide können vollständig epoxidiert vorliegen, sie können jedoch auch noch Doppelbindungen enthalten; vorzugsweise liegt der Epoxidierungsgrad - bezogen auf die zur Verfügung stehenden Doppelbindungen - bei 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 95 %. Da zur Herstellung der epoxidierten

Fettsäureester üblicherweise technische Schnitte ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester herangezogen werden, die noch gesättigte Anteile enthalten, können die Einsatzepoxide folglich ebenfalls geringe Anteile gesättigter Fettsäureniedrigalkylester aufweisen. Das bevorzugte Einsatzmaterial ist Ölsäuremethylesterepoxid mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 5,1 Gew.-%.

Neben den Epoxiden ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester kommen als Einsatzstoffe auch epoxidierte ungesättigte Fettsäureglycerinester der Formel (III) in Betracht,


$$|$$

$$|$$


(III)

in der R^4CO , R^5CO und R^6CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele sind Epoxide von ungesättigten Triglyceriden pflanzlicher oder tierischer Herkunft, wie etwa Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl. Auch diese Einsatzstoffe können gesättigte Anteile enthalten; üblicherweise werden jedoch Epoxide solcher Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 80 bis 115 aufweisen. Wie schon zuvor geschildert, kommen als Einsatzstoffe sowohl vollständig, wie auch partiell epoxidierte Ester in Betracht. Bevorzugter Einsatzstoff ist epoxidiertes

Sojaöl mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 6,5 Gew.-%.

Als Nucleophil für die Ringöffnung der genannten Einsatzepoxide kommen Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) in Betracht. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Butanol, Pentanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Isotridecylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an Butanol sowie technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettalkoholschnitte eingesetzt.

Üblicherweise können die Epoxide und die Fettalkoholpolyglycolether im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 - bezogen auf den Epoxidgehalt - eingesetzt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst kurze Reaktionszeit empfiehlt es sich, die Ringöffnungsreaktion in Gegenwart basischer Katalysatoren, wie beispielsweise Natriummethylat durchzuführen, die in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf das Epoxid - eingesetzt werden können. In gleicher Weise ist es

vorteilhaft, die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150, vorzugsweise 100 bis 130°C durchzuführen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäß einzusetzenden innenständigen Hydroxymischether unterstützen die Entwässerung von Feststoffsuspensionen, sind biologisch leicht abbaubar und zeichnen sich durch niedrige Stockpunkte aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Hilfsmittel zur Entwässerung von feinteiligen Feststoffsuspensionen, wie beispielsweise Eisenerzkonzentrat, Quarzsand, Steinkohle oder Koks. Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet stellt die Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden innenständigen Hydroxymischether als Hilfsmittel bei der Entwässerung von Feststoffsuspensionen dar, die bei der Altpapieraufbereitung, z. B. beim De-inking-Prozeß oder der Füllstoffflotation anfallen.

Die erfindungsgemäßen innenständigen Hydroxymischether können einzeln eingesetzt werden; für die Entwässerung bestimmter Feststoffe kann es jedoch vorteilhaft sein, Produkte unterschiedlicher Kettenlänge bzw. unterschiedlichen Alkoxylierungsgrades miteinander zu kombinieren, um Synergien ihrer physikochemischen Eigenschaften auszunutzen. In gleicher Weise kann es vorteilhaft sein, Kombinationen der innenständigen Hydroxymischether mit anderen schon bekannten ionischen oder nichtionischen Entwässerungshilfsmitteln einzusetzen.

- 8 -

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die innenständigen Hydroxymischether in Mengen von 10 bis 500, vorzugsweise 50 bis 300 und insbesondere 150 bis 250 g - bezogen auf Feststoffgehalt - pro Tonne Feststoff ein.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

BeispieleI. Herstellungsbeispiele

- A) Hydroxymischether auf Basis Ölsäuremethylesterepoxid.
374 g (1 mol) Butyldiglycol-5 EO-ether und 5 g Natrium-methylat (30 %ige Lösung in Methanol) wurden zur Entfernung des mit dem Katalysator eingebrachten Methanols im Vakuum auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 312 g (1 mol) Ölsäuremethylesterepoxid (Edenor(R) MeTiO₅-Epoxid, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) wurde 130 min auf 160°C erhitzt. Der Hydroxymischether wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als klare Flüssigkeit erhalten.

Kenndaten des Produktes:

Stockpunkt	: 9 °C
Viskosität (nach Höppler)	: 60 mPa.s
Hydroxylzahl	: 81
Verseifungszahl	: 88
Iodzahl	: 15,2
Säurezahl	: 1,1
Rest-Epoxidsauerstoffgehalt	: 0,1 Gew.-%

B) Hydroxymischether auf Basis Sojaölepoxid.

Analog Beispiel A) wurden 748 g (2 mol) Butyldiglycol-5 EO-ether und 5 g Natriummethylat (30 %ige Lösung in Methanol) zur Entfernung des mit dem Katalysator eingebrachten Methanols im Vakuum auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 929 g (1 mol) Sojaölepoxid (Edenor(R) D81, Epoxidsauerstoffgehalt 6,5 Gew.-%, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) wurde 130 min auf 160°C erhitzt. Der Hydroxymischether wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als klare Flüssigkeit erhalten.

Kenndaten des Produktes:

Stockpunkt	: -7 °C
Rest-Epoxidsauerstoffgehalt	: 0,1 Gew.-%
Viskosität (Höppler)	: 33 mPa.s
Hydroxylzahl	: 131

C) Hydroxymischether auf Basis alpha-Tetradecenepoxid.

Analog Beispiel A) wurden 374 g (1 mol) Butyldiglycol-5 EO-ether und 5 g Natriummethylat (30 %ige Lösung in Methanol) zur Entfernung des mit dem Katalysator eingebrachten Methanols im Vakuum auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 212 g (1 mol) alpha-Tetradecenepoxid wurde 130 min auf 160°C erhitzt. Der Hydroxymischether wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als trübe Flüssigkeit erhalten.

Kenndaten des Produktes:

Stockpunkt	:	13	°C
Viskosität (nach Höppler)	:	70	mPa.s
Hydroxylzahl	:	100	
Rest-Epoxidsauerstoffgehalt	:	0,1	Gew.-%

Die Produkte A) und B) sind erfinderisch, Produkt C) dient dem Vergleich.

II. Entwässerung von Quarzsand

Für die Entwässerungsversuche wurde Quarzsand der folgenden Körnung verwendet:

< 125 μm	:	2,8 Gew.-%
125 bis 200 μm	:	26,4 Gew.-%
200 bis 315 μm	:	60,1 Gew.-%
> 315 μm	:	10,7 Gew.-%

Durchgeführt wurden die Versuche in einer Becherzentrifuge, mit der Zentrifugenkennwerte von 15 bis 2000 realisierbar sind. Als Siebbelag wurden Lochplatten mit Sieböffnungen von 0,1 x 2 mm verwendet. Die Entwässerungshilfsmittel wurden in wäßrigen Lösungen eingesetzt; alle Konzentrationsangaben verstehen sich bezogen auf den Feststoff.

Nach Einwaage des Quarzsandes in die Zentrifugenbecher wurden die wäßrigen Lösungen der Entwässerungshilfsmittel über die Schüttung gegossen. Nach einer Abtropfzeit von 1 min wurde der Feststoff über einen Zeitraum von 30 s bei einer Drehzahl von 500 Upm entwässert. Anschließend wurden die feuchten Feststoffe ausgewogen, bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Restfeuchte sowie die Restfeuchte-Reduktion in %-rel. bestimmt. Alle Versuchsergebnisse stellen Mittel von Doppelbestimmungen dar. Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1: Entwässerung von Quarzsand

Bsp.	HM	<u>Restfeuchte</u> %-rel.			<u>Restfeuchte-Red.</u> %-rel.		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	A	5,7	4,4	4,4	1,9	2,6	2,7
2	B	5,8	4,8	4,8	1,8	2,3	2,3
V1	ohne	7,6	7,1	7,1	-	-	-
V2	C	5,4	5,0	4,5	2,2	2,1	2,6

Legende: HM = Hilfsmittel

E1 = Einwaage 150 g Hilfsmittel/t Feststoff

E2 = Einwaage 250 g Hilfsmittel/t Feststoff

E3 = Einwaage 350 g Hilfsmittel/t Feststoff

III. Entwässerung von Eisenerzkonzentrat

Für die Entwässerungsversuche wurde die betriebliche Filteraufgabe eines Eisenerzkonzentrates eingesetzt. Durchgeführt wurden die Versuche in einem Druckfilter (60 cm^2) bei einer Druckdifferenz von 2 bar. Die Filteraufgabe besaß einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, die Probenmenge betrug 120 ml. Die Entwässerungshilfsmittel wurden wiederum in wäßrigen Lösungen eingesetzt; alle Konzentrationsangaben verstehen sich bezogen auf den Feststoff. Nach der Entwässerung wurden die feuchten Feststoffe ausgewogen, bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Restfeuchte in %-rel. bestimmt. Alle Versuchsergebnisse stellen Mittel von Doppelbestimmungen dar. Die Ergebnisse sind in Tab.2 zusammengefaßt.

Tab.2: Entwässerung von Eisenerzkonzentrat

Bsp.	HM	<u>Restfeuchte</u> %-rel.			<u>Restfeuchte-Red.</u> %-rel.		
		E4	E5	E6	E4	E5	E6
1	A	7,3	7,1	7,1	0,2	0,4	0,4
2	B	7,5	7,3	6,8	-	0,2	0,7
V1	ohne	7,5	7,5	7,5	-	-	-
V2	C	7,3	7,1	7,2	0,2	0,4	0,3

Legende: HM = Hilfsmittel

E1 = Einwaage 100 g Hilfsmittel/t Feststoff

E2 = Einwaage 150 g Hilfsmittel/t Feststoff

E3 = Einwaage 200 g Hilfsmittel/t Feststoff

Patentansprüche

1. Innenständige Hydroxymischether, dadurch erhältlich, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureestern mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



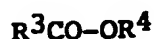
in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, einer Ringöffnung unterwirft.

2. Verfahren zur Herstellung innenständiger Hydroxymischether, bei dem man Epoxide von ungesättigten Fettsäureestern mit Fettalkoholpolyglycolethern der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht, einer Ringöffnung unterwirft.

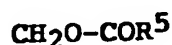
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureniedrigalkylestern der Formel (II) einsetzt,



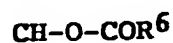
(II)

in der R^3CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^4 für einen linearen oder verweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

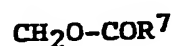
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureglycerinestern der Formel (III) einsetzt,



|



|



(III)

in der R^5CO , R^6CO und R^7CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und die Fettalkoholpolyglycolether im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 - bezogen auf den Epoxidgehalt - einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnungsreaktion in Gegenwart basischer Katalysatoren durchführt.

- 18 -

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% - bezogen auf das Epoxid - einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150°C durchführt.
9. Verwendung von innenständigen Hydroxymischethern nach Anspruch 1 als Hilfsmittel zur Entwässerung von feinteiligen Feststoffsuspensionen, insbesondere bei der Altpapieraufbereitung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

P 93/02601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C07C69/708 C07C67/31 D21C5/02 F26B5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO, A, 92 19577 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 12 November 1992 see page 3, paragraph 4 see page 5, paragraph 2 - page 8, paragraph 2 see page 13 - page 16; claims 1-10 ---	1-5
A	EP, A, 0 127 810 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 12 December 1984 see page 2, line 9 - page 3, line 5 see page 5, line 20 - page 6, line 23 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1993

Date of mailing of the international search report

- 6. 01 04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 11424 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 8 August 1991 see page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 1 see page 11 - page 13; claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 93/02601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9219577	12-11-92	DE-A- 4115146	12-11-92
EP-A-0127810	12-12-84	DE-A- 3318596	22-11-84
		JP-A- 59225141	18-12-84
WO-A-9111424	08-08-91	DE-A- 4002213	01-08-91
		CN-A- 1053608	07-08-91
		EP-A- 0512035	11-11-92
		JP-T- 5504140	01-07-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C07C69/708 C07C67/31 D21C5/02 F26B5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO,A,92 19577 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 12. November 1992 siehe Seite 3, Absatz 4 siehe Seite 5, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 2 siehe Seite 13 - Seite 16; Ansprüche 1-10 ---	1-5
A	EP,A,0 127 810 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 12. Dezember 1984 siehe Seite 2, Zeile 9 - Seite 3, Zeile 5 siehe Seite 5, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 23 --- -/--	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

- 6. 01. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ZU SEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 11424 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 8. August 1991 siehe Seite 2, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 1 siehe Seite 11 - Seite 13; Ansprüche -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9219577	12-11-92	DE-A- 4115146	12-11-92
EP-A-0127810	12-12-84	DE-A- 3318596	22-11-84
		JP-A- 59225141	18-12-84
WO-A-9111424	08-08-91	DE-A- 4002213	01-08-91
		CN-A- 1053608	07-08-91
		EP-A- 0512035	11-11-92
		JP-T- 5504140	01-07-93